

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

Examiner

WU, Ives J.

Group Art Unit

1713

Invention: COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME

SEP 16 2005

I hereby certify that this JP 4-211258 - 10 Pages

(Identify type of correspondence)


is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on September 14, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

  
(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-210960

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月3日

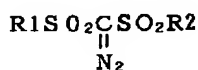
(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 381/14		7375-4H		
G 0 3 F 7/004	5 0 1	7124-2H		
7/039	5 0 1	7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)				
(21) 出願番号	特願平3-29561			(71) 出願人 000252300
(22) 出願日	平成3年(1991) 1月30日			和光純薬工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平2-19614			大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(32) 優先日	平2(1990) 1月30日			(72) 発明者 浦野 文良
(33) 優先権主張国	日本 (J P)			埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内
				(72) 発明者 中畑 正明
				埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内
				(72) 発明者 藤江 啓利
				埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なジアゾジスルホン化合物

(57) 【要約】

【構成】 下記化1

【化1】



(式中、R1は炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基を表わし、R2は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表わす。) で示されるジアゾジスルホン化合物。

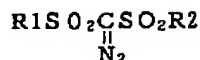
【効果】 本発明化合物は、KrFエキシマレーザ光 (248.4nm)、X線等を照射することにより酸を発生する化合物であり、本発明化合物を構成成分として含むレジスト材料を300nm以下の光源、例えばKrFエキシマレーザ光 (248.4nm) 等の露光用レジスト材料として用いた場合には、サブミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1

【化1】



(式中、R1は炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基を表わし、R2は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表わす。)で示されるジアゾスルホン化合物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

【0001】本発明は、遠紫外光、電子線、X線等に対する感応材料として有用なジアゾスルホン化合物に関する。詳しくは、KrFエキシマレーザ光(248.4nm)、ArFエキシマレーザ光(193nm)、電子線、X線等を照射することにより酸を発生する新規なジアゾスルホン化合物に関する。

【従来の技術】

【0002】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、なかでもフォトリソグラフィに用いられる露光装置の光源は益々短波長化し、最近ではKrFエキシマレーザ光(248.4nm)が検討されるまでになってきているが、このKrFエキシマレーザ光を光源として用いるためのレジスト材料には露光に対して高感度に反応することが要求されている。

【0003】そのための方法の1つとして、露光により酸を発生する性質を有する化合物を含有させることにより高感度化を計る、所謂化学増幅型のレジスト材料を用いることが提案され[H. Itoら, Polym. Eng. Sci., 23巻, 1012頁(1983)等]、それに使用される露光により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤と略称する。)としてはアリルジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩等のオニウム塩(米国特許公報第4,491,628号、特公平2-27660号公報、米国特許公報第4,603,101号、特開昭62-115440号公報等)や2,6-ジニトロベンジル トシレート[F. M. Houlihanら, SPIE, 920巻, Advances in Resist Technology and Processing V, 67頁(1988)等]等が報告されている。しかしながら、これら酸発生剤として利用されている化合物は何れも芳香環を有しているため、これらを含有させたレジスト材料の光透過性を低下させるという問題点を有している。また、オニウム塩の場合には、これを含むレジスト材料は貯蔵時の溶液安定性が悪いと言う問題も有している。

【0004】従って、酸発生剤の性質に起因する該レジスト材料自体の問題点、例えばレジスト材料溶液の安定性が悪いことやレジスト材料そのものの遠紫外光やKrFエキシマレーザ光に対する透過性が不充分であること等を克服し得る実用的な酸発生剤の出現が待望されている現状にある。

【発明の目的】

2

【0005】本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので、300nm以下の光、例えば遠紫外光、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光等に対し高い光透過性を有し、且つ上記の露光光源による露光や電子線、X線等の照射により酸を容易に発生し、しかもレジスト材料中での溶液安定性に優れ、なお且つレジスト材料の溶解阻害効果を増長する機能を有する酸発生剤を提供することを目的とする。

【発明の構成】

10 【0006】本発明は、下記化1

【化1】(式中、R1は炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基を表わし、R2は炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表わす。)で示されるジアゾスルホン化合物の発明である。即ち、本発明者らは、300nm以下の光、例えば遠紫外光、特にKrFエキシマレーザ光に対し高い光透過性を有し、且つこのような露光光源による露光や電子線、X線等の照射により酸を容易に発生し、且つ発生した酸が加熱によりレジスト材料の化学増幅に有効に作用し、しかもそれ自体レジスト材料中での溶液安定性に優れた、新規な酸発生剤を求めて鋭意研究の結果、上記化1で示される化合物がその目的を達成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】本発明の化1で示される化合物に於いて、R1としては例えばiso-プロピル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、iso-アミル基、sec-アミル基、2-メチルブチル基、2-メチル-2-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、2-ヘキシル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8の分枝状又は環状のアルキル基が挙げられ、R2としては例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-アミル基、iso-アミル基、sec-アミル基、2-メチルブチル基、2-メチル-2-ブチル基、1,1-ジメチルブチル基、2-ヘキシル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ペプチル基、シクロヘプチル基、n-オクチル基、シクロオクチル基等の炭素数1～8の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基が挙げられる。

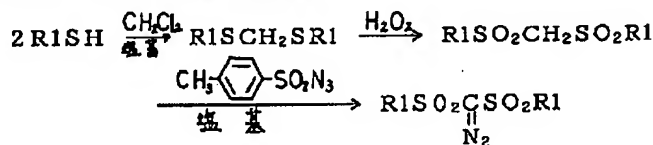
【0008】本発明の化1で示される化合物の具体例としては、例えばビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(iso-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、tert-ブチルスルホニルメチルスルホニルジアゾメタン、tert-ブチルスルホニルシクロヘキシルスルホニルジアゾメ

3

タン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル-tert-ブチルスルホニルジアゾメタン、ビス(iso-アミルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0009】尚、本発明の化合物は、化1に於けるR1及びR2の少なくとも一方に分枝状又は環状のアルキル基というバルキーな(嵩高い)基を有しているため、それ自身がアルカリ現像液に対して溶解性が低いという性質を有している。そのため、これを含有させたレジスト材料は、結果的にアルカリ現像液に対する溶解性が低下し、所謂未露光部の溶解阻止効果が増長されたものとなるので、パターン形成材料としてより好ましいものとなる。。

【0010】一方、化1に於いて、R1、R2が本発明の定義と異なり、どちらもバルキーでない基の場合、例えば\*



(式中、R1及びR2は前記に同じ。)式1の方法を、更に具体的に述べると以下の如くなる。即ち、先ず、化2

#### 【化2】 R1SH

(式中、R1は前記に同じ。)で示される化合物と、同化合物1モルに対して通常1~20モル、好ましくは5~15モルのジクロロメタンとを、例えば、NaOH、KOH、NaH、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、トリエチルアミン、N-メチルピロリジン等の塩基の存在下、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、例えばベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、例えば1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等の環状エーテル類等の溶媒中で、通常20~100℃、好ましくは25~65℃で、通常1~20時間、好ましくは2~10時間反応させた後、常法により精製することにより化3

【化3】



(式中、R1は前記に同じ。)で示される化合物が得られる。次いで、この化合物と、この化合物1モルに対して通常1~10モル、好ましくは2~6モルの過酸化水素とを、例えばタングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム等の触媒存在下、例えば水、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類或は水とこれらアルコール類との混

4

\*ばR1とR2とが共にエチル基である化合物は、KrFエキシマレーザ光の露光により酸を発生する性質は有しているが、他方、それ自体パターン形成に於いて使用されるアルカリ現像液に溶解するという性質も有している。そのため、このような化合物を酸発生剤として利用した化学増幅型レジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には、露光部と未露光部の何れもがアルカリ現像液に溶解してしまい、良好なパターン形成が行えない結果となってしまう。

【0011】本発明化合物は、例えば以下の如くして容易に合成することができる。即ち、先ず、R1=R2である場合には、例えば下記式1の方法により容易に合成し得る。

【式1】

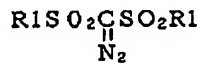
合溶媒等の溶媒中で、通常0~100℃、好ましくは20~80℃で、通常1~20時間、好ましくは1~10時間反応させた後、常法により精製することにより化4

【化4】



(式中、R1は前記に同じ。)で示される化合物が得られる。更に、この化合物と、同化合物1モルに対して通常0.5~5モル、好ましくは0.5~2モルのトシルアジドとを、例えばNaOH、KOH、NaH、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、トリエチルアミン、N-メチルピロリジン等の塩基の存在下、例えば水、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、1,4-ジオキサン等の水溶性有機溶媒、或は水とこれら水溶性有機溶媒との混合溶媒等の溶媒中で、通常0~50℃、好ましくは5~30℃で、通常1~20時間、好ましくは1~10時間反応させた後、常法により精製することにより化5

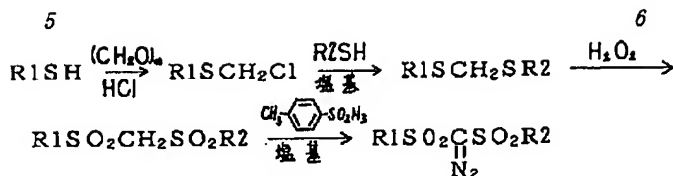
【化5】



(式中、R1は前記に同じ。)で示される本発明化合物が得られる。

【0012】また、R1とR2とが異なる場合には、例えば下記式2の方法により容易に合成することができる。

【式2】



(式中、R1及びR2は前記に同じ。但し、R1≠R2。)

この方法を更に具体的に述べると以下の如くなる。即ち、先ず、化2で示される化合物と、同化合物1モルに対して通常0.5~10モル、好ましくは0.5~2モルのパラホルムアルデヒドとを混合したものに、通常10℃以下、好ましくは-10~5℃で、パラホルムアルデヒドと等モル以上の塩酸ガスを導入し、次いでこれに無水塩化カルシウムを添加して、通常10℃以下、好ましくは-10~5℃で、通常1~20時間、好ましくは1~10時間反応させた後、常法により精製することにより化6

【化6】



(式中、R1は前記に同じ。)で示される化合物が得られる。次いで、化7

【化7】



(式中、R2は前記に同じ。)で示される化合物と、同化合物1モルに対して通常0.5~5モル、好ましくは0.5\*

\*~2モルの上記反応で得られた化6で示される化合物とを、例えばNaOH, KOH, NaH, ナトリウムメトキシド, ナトリウムエトキシド等の塩基の存在下、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒中で、通常0~50℃、好ましくは0~20℃で、通常1~20時間、好ましくは1~10時間反応させた後、常法により精製することにより化8

【化8】



(式中、R1及びR2は前記に同じ。)で示される化合物が得られる。この化合物を、化3で示される化合物を酸化、ジアソ化したのと同様の方法により、酸化、ジアソ化することにより化1

【化1】(式中、R1及びR2は前記に同じ。但し、R1≠R2。)で示される本発明化合物が得られる。

20

【0013】また、化8で示される化合物は、式3に示す方法によっても合成することが可能である。

【式3】



(式中、R1及びR2は前記に同じ。但し、R1≠R2。)

即ち、化2で示される化合物と、同化合物1モルに対して通常0.5~5モル、好ましくは0.5~2モルの化7で示される化合物と、化2で示される化合物1モルに対して通常1~20モル、好ましくは5~15モルのジクロルメタンとを、例えば、NaOH, KOH, NaH, ナトリウムメトキシド, ナトリウムエトキシド, ピリジン, ピペリジン, モルホリン, トリエチルアミン, N-メチルピロリジン等の塩基の存在下、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、例えばベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、例えば1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等の環状エーテル類等の溶媒中で、通常20~100℃、好ましくは25~65℃で、通常1~20時間、好ましくは2~10時間反応させた※

※後、生成物を蒸留やカラムクロマトグラフィ等で精製することにより化8で示される化合物を得ることができる。

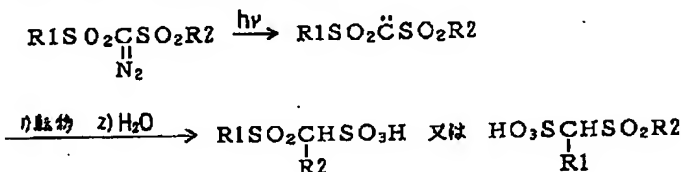
30

【0014】尚、R1とR2とが異なる本発明化合物を合成する場合、実用的には式2の方法が好ましい。

【作用】

【0015】本発明の化合物の作用について説明すると、先ず、本発明化合物を含有する化学増幅型レジスト材料(重合体として、酸の作用によりアルカリ可溶性となる性質を有するものを使用。)を、KrFエキシマレーザ光等で露光すると、露光部に存在する本発明化合物は、下記式4に従って酸を発生する。

【式4】

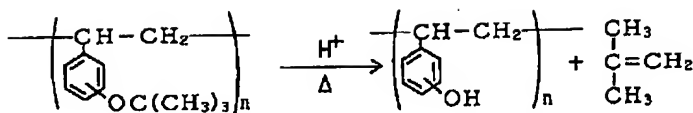


(式中、R1及びR2は前記に同じ。)露光工程に続いて加熱処理すると例えば下記式5の反応式に従って樹脂の

官能基が酸により化学変化を受け、アルカリ可溶性となり、現像の際、アルカリ現像液に溶出してくる。

50

【式5】



(式中、nは正の整数を表す。)他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は起らず、アルカリ可溶性基の発現はない。また、本発明の化合物そのものは、溶解阻止効果を有しているため、未露光部はアルカリ現像液に難溶化する。このように、本発明化合物を含有する化学増幅型レジスト材料を用いてパターン形成を行った場合には、露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じるので、その結果、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。また、前記式5から明らかなように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけでよく、露光エネルギー量の低減が可能となる。

【0016】また、本発明の化合物は半導体製造はもとより、写真製版や刷版材料等の光反応を利用する用途に於ける感光性試薬としても有用であることは言うまでもない。

【実施例】以下に実施例、参考例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制約を受けるものではない。

【0017】

参考例1. ポリ(p-tert-ブトキシシチレン-p-ヒドロキシシチレン)の合成

(1)p-tert-ブトキシシチレン17.6gに触媒量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール中に注入、晶析させ、析出物を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシシチレン)15.5gを白色粉末品として得た。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシシチレン)15.0gを1,4-ジオキサンに溶解させ、濃塩酸10mlを加えて1.5時間撹拌還流させた。冷却後、反応液を水中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシシチレン-p-ヒドロキシシチレン)11.8gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシシチレン単位とp-ヒドロキシシチレン単位の割合は<sup>1</sup>H NMR測定により約1:1であった。平均分子量 約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

参考例2. p-トルエンスルホニルアジドの合成

アジ化ナトリウム22.5g(0.35モル)を少量の水に溶解させた後、90%含水エタノール130mlで希釈した。次いで10~25℃でp-トルエンスルホニルクロライド60g(0.32モル)のエタノール溶液を滴下し、室温下2.5時間反応させた。次いで反応液を減圧濃縮し、残渣油状物を数回水洗

した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去し、p-トルエンスルホニルアジド50.7gを無色油状物として得た。<sup>1</sup>H NMR δ ppm(重クロロホルム): 2.43(3H, s, メチル基)、7.24(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.67(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(Neat) cm<sup>-1</sup>: 2120。

【0018】

実施例1. ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンの合成

(1)シクロヘキシルチオール20.2g(0.17モル)に水酸化カリウム12.0g(0.21モル)のエタノール溶液を室温下滴下し、30±5℃で30分間撹拌した。次いでジクロロメタン18.2g(2.14モル)を注入し50±5℃で6時間撹拌反応させた。室温で一晩放置後、反応液にエタノール55mlを注入、希釈し、タングステン酸ナトリウム400mgを添加した後、30%過酸化水素水50g(0.44モル)を45~50℃で滴下し、同温度で4時間撹拌反応させた。反応後、反応液に水200mlを注入して室温下一夜放置し、析出物を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶22gをエタノールより再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン15.5gを白色針状品として得た。

mp. 137~139℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm(重クロロホルム): 1.13~2.24(20H, m, シクロヘキサン環メチレン×10)、3.52~3.66(2H, m, シクロヘキサン環メチン×2)、4.39(2H, s, メチレン)。

IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1320, 1305。

(2)水酸化ナトリウム1.7gを60%含水エタノール70mlに溶解させ、これに上記(1)で得たビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン12.1g(0.04モル)を添加した。次いで参考例2で得たp-トルエンスルホニルアジド8.2g(0.04モル)のエタノール溶液を5~10℃で滴下し、滴下後室温で7時間撹拌した。室温で一晩放置後、析出物を濾取し、エタノール洗浄、乾燥して得た粗結晶11gをアセトニトリルより再結晶して、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン8.0gを微黄色プリズム品として得た。

mp. 130~131℃。

<sup>1</sup>H NMR δ ppm(重クロロホルム): 1.13~2.25(20H, m, シクロヘキサン環メチレン×10)、3.36~3.52(2H, m, シクロヘキサン環メチン×2)。

IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 2130, 1340, 1320。

尚、得られたビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンをアセトニトリルに溶解し、その紫外線分光曲線を測定した結果を図1に示す。図1の結果から明らかな如

9

く、本発明化合物のビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンは、300~240nm付近の吸収を殆ど有さないことが判る。

# 【0019】

実施例2. シクロヘキシルスルホニルエチルスルホニルジアゾメタンの合成

(1)シクロヘキシルチオール20.2g(0.17モル)と80%パラホルムアルデヒド6.5g(0.17モル)とを混合し、-8~0℃で脱水処理した塩化水素を導入した後、無水塩化カルシウムを加えて0℃で3時間激しく攪拌した。反応液を濾過後減圧蒸留して、bp. 100~103℃/14mmHg留分のクロルメチルシクロヘキシルスルフィド16.5gを無色油状物として得た。

(2)エタンチオール5.7g(0.09モル)に水酸化カリウム6g(0.09モル)のエタノール溶液を室温下滴下し、同温度で15分間攪拌した。次いで上記(1)で得たクロルメチルシクロヘキシルスルフィド15g(0.09モル)を10±5℃で滴下し、同温度で3時間攪拌反応させた。室温で一晩放置後、反応液にエタノール30ml及び水30mlを注入、希釈し、タングステン酸ナトリウム300mgを添加した後、30%過酸化水素水53g(0.47モル)を45~50℃で滴下し、同温度で6時間攪拌反応させた。反応後、反応液に水300mlを注入して室温下一夜放置し、析出物を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶19gをエタノールより再結晶してシクロヘキシルスルホニルエチルスルホニルメタン15.5gを白色針状晶として得た。

mp. 89~91℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm(重クロロホルム): 1.13~2.24(13H, m, シクロヘキサン環メチレン×5及びメチル基)、3.44(2H, q, J=7.3Hz, メチレン)、3.53~3.68(1H, m, シクロヘキサン環

10

メチン)、4.40(2H, s, メチレン)。

IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 1315。

(3)水酸化ナトリウム1.7gを60%含水エタノール70mlに溶解させ、これに上記(2)で得たシクロヘキシルスルホニルエチルスルホニルメタン10.2g(0.04モル)を添加した。次いで参考例2で得たp-トルエンスルホニルアジド8.2g(0.04モル)のエタノール溶液を5~10℃で滴下し、滴下後室温で7時間攪拌した。反応後、室温で一晩放置後酢酸エチル25mlで3回抽出し、分取した有機層を水洗、乾燥(無水硫酸マグネシウム)、次いで溶媒留去した。濃縮残渣12gをカラムクロマトグラフィ〔充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名)、溶離液: n-ヘキサン: 酢酸エチル: 塩化メチレン=8:1:0→7:1:1〕により精製しシクロヘキシルスルホニルエチルスルホニルジアゾメタン4.1gを微黄色結晶として得た。

mp. 85~86.5℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm(重クロロホルム): 1.13~2.27(13H, m, シクロヘキサン環メチレン×5及びメチル基)、3.38~3.54(3H, m, シクロヘキサン環メチン及びメチレン)。

IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 2120, 1325。

# 【0020】

実施例3~5。

化2で示されるチオール化合物のR1を表1に示される各アルキル基としたものを夫々出発原料とし、実施例1と同様にして反応及び後処理を行って、夫々対応するビス(アルキルスルホニル)ジアゾメタンを得た。得られたものの構造及び物性を表1に示す。

# 【表1】

表1

実施例	R1	外 観 (精製法)	mp. (°C)	<sup>1</sup> H NMR δ ppm (CDCl <sub>3</sub> )	I R cm <sup>-1</sup> (KBr)
3	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	微黄色針状晶 (メタノール より再結晶)	82 ~ 84	1.48(12H, d, J=7 Hz, メチル基×2)、 3.74(2H, m, J=7H z, メチン×2)	2120、1340 、1320
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	微黄色針状晶 (エタノール より再結晶)	121 ~ 121.5	1.52(18H, s, メチ ル基×6)	2120、1330 、1315
5	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CHCH}_2- \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	微黄色粘状 油状物 (カラム マトグラフィー)*	—	1.14(12H, d, J=7 Hz, メチル基×2)、 2.37(2H, m, メチ ン×2)、3.38(4H, d J=7Hz, メチレン×2)	2120、1350 、1330

\* : 充填剤 ; ワコーゲル C-200、溶離液 ; n-ヘキサン/酢酸エチル=20/1。

【0021】

実施例6及び7.

化2及び化7で示されるチオール化合物のR1及びR2を  
夫々表2に示される各アルキル基としたものを夫々出発\*

\*原料とし、実施例2と同様にして反応及び後処理を行っ  
て、夫々対応するジアソメタン誘導体を得た。得られた  
ものの構造及び物性を表2に示す。

【表2】

表2

実施 例	R1	R2	外 観 (精製法)	mp. (°C)	<sup>1</sup> H NMR δ ppm (CDCl <sub>3</sub> )	I R cm <sup>-1</sup> (KBr)
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3-$	微黄色針状晶 (エタノール より再結晶)	90.5 ~ 92	1.51(9H, s, メチ ル基×3)、3.39(3 H, s, メチル基)	2120、13 35、1310
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H -	微黄色針状晶 (n-ヘキサン/イ ルエーテルより再 結晶)	88 ~ 88	1.13~2.27(18H , m, シクロヘキサン環メチ レン×5及びメチル基 ×3)、3.47~3. 63(1H, m, シクロヘキ サン環メチン)	2120、13 30、1315

【0022】

比較例1~3.

出発原料のチオール化合物を各種直鎖状アルキルチオー  
ルとした以外は、実施例1と同様にして反応及び後処理

を行って、夫々対応するビス(アルキルスルホニル)ジア  
ゾメタンを得た。得られたものの構造及び物性を表3に  
示す。

【表3】



表3  

$$\text{R SO}_2\text{C}(\text{N}_2)\text{SO}_2\text{R}$$

比較例	R	外 観 (精製法)	mp. (°C)	<sup>1</sup> HNMR δ ppm (CDCl <sub>3</sub> )	I R cm <sup>-1</sup> (KBr)
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	微黄色針状晶 (メタノール より再結晶)	88.7 ~ 88.7	1.46(6H, t, J=7. 3Hz, メチル×2)、 3.48(4H, q, J=7. 3Hz, メチレン×2)	2140、1335
2	H <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	微黄色結晶 (カラムクロマトグラ フィ：充填剤； ワコーゲル C-200 、溶離液；n- ヘキサン/酢酸エチル =20/1)	44 ~ 47	0.98(6H, t, J=7H z, メチル×2)、1 .42~1.50(4H, m , メチレン×2)、1.7 9~1.80(4H, m, メ チレン×2)、3.38( 4H, d, J=7Hz, メチ レン×2)	2145、1350 、1335
5	H <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	淡黄色粘性油状物 (カラム クロマトグラフィ：充 填剤；ワコーゲル C-200、溶離 液；n-ヘキサン/ 酢酸エチル=3/1)	—	0.82~1.94(30H , m, メチル×2及 びメチレン×12)、3 .43(4H, t, メチレン ×2)	2120、1340

## 【0023】

比較例4. ビス(メチルスルホニル)ジアゾメタンの合成  
 (1)メチルメチルスルフィニルメチルスルフィド7.0g(0.06モル)をメタノール40ml及び水4ml中に溶解させ、タングステン酸ナトリウム140mgを添加した後、30%過酸化水素水21g(0.19モル)を45~50℃で滴下し、次いで攪拌還流を8時間行った。室温下一夜放置し、水400ml中に反応液を注入し析出物を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶9.5gをエタノールより再結晶してビス(メチルスルホニル)メタン7.8gを白色鱗片状晶として得た。

mp. 148~149.5℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm(重クロロホルム) : 3.26(6H, s, メチル基×2)、4.43(2H, s, メチレン)。

IR(KBr) cm<sup>-1</sup> : 1310。

(2)上記(1)で得たビス(メチルスルホニル)メタン7.5g\*

ポリ(p-tert-ブトキシシチレン-p-ヒドロキシシチレン)

(参考例1の重合体)

6.0g

ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

(酸発生剤：実施例1の化合物)

0.3g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

13.7g

第2図を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体等の基板1上に上記レジスト

\* (0.04モル)を原料とし、実施例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行ってビス(メチルスルホニル)ジアゾメタンの粗結晶4.5gを得、これをカラムクロマトグラフィ(充填剤；ワコーゲル C-200、溶離液；n-ヘキサン：酢酸エチル=8：1→4：1→3：1)により精製してビス(メチルスルホニル)ジアゾメタン2.5gを白色結晶として得た。

mp. 120~124℃。

<sup>1</sup>HNMR δ ppm(重クロロホルム) : 3.37(6H, s, メチル基×2)。

IR(KBr) cm<sup>-1</sup> : 2145、1335、1320。

## 【0024】

応用例1。

下記の組成から成るレジスト材料を調製した。

材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでソフトバーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た

(第2図(a))。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ光3をマスク4を介して選択的に露光した(第2図(b))。そして110℃、90秒間ホットプレートでベーク後、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像することにより、レジスト材料2の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン2aを得た(第2図(c))。この時のポジ型パターンのアスペクト比は約87度の好形状の0.3μmラインアンドスペース(0.3μmL/S)の解像性を有しており、露光エ\*

表4

応用例	酸発生剤の由来	露光エネルギー量(mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性(μmL/S)
2	実施例3	25	0.30
3	実施例4	25	0.30
4	実施例5	30	0.30
5	実施例2	30	0.30
6	実施例6	30	0.30
7	実施例7	25	0.30

表4の結果から明らかな如く、本発明の化合物を酸発生剤として用いたレジスト材料を使用することにより、良好なポジ型パターン形成を行い得ることが判る。

## 【0026】

参考例3〜6。

比較例1〜4で得られたビス(直鎖アルキルスルホニル)ジアゾメタンを夫々酸発生剤として用いた以外は、応用例1と同様にしてレジスト材料を調製し、応用例1と同様にして半導体基板上にパターン形成を行ったところ、現像時に未露光部も溶解されてしまい、ポジ型パターン形成を行うことはできなかった。これらのことから明らかな如く、本発明の化合物に於いてR1及びR2の少なくとも一方に導入されているバルキーなアルキル基は、本発明化合物のアルカリ現像液に対する溶解阻害効果を発現させる上で、重要な役割を担っていることが判る。

## 【発明の効果】

【0027】以上述べたことから明らかな如く、本発明のジアゾジスルホン化合物を構成成分として含むレジスト材料を300nm以下の光源例えば遠紫外光(Deep UV)、例えばKrFエキシマレーザ光(248.4nm)等の露光用レジスト材料として用いた場合には、サブミクロン

\*エネルギー量は約25mJ/cm<sup>2</sup>であった。

## 【0025】

応用例2〜7。

実施例2〜7で得られた本発明のジアゾジスルホン化合物を夫々酸発生剤とした以外は、応用例1と同様にしてレジスト材料を調製し、応用例1と同様にして半導体基板上にパターン形成を行った。結果を表4に示す。

## 【表4】

オーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

【0028】尚、本発明化合物は遠紫外光、KrFエキシマレーザ光露光時の酸発生剤として特に効果を発揮するが、ArFエキシマレーザ光、電子線、X線等でも充分使用が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

【0029】図1は、実施例1で得られたビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンのアセトニトリル溶液の紫外線分光曲線図を示す。

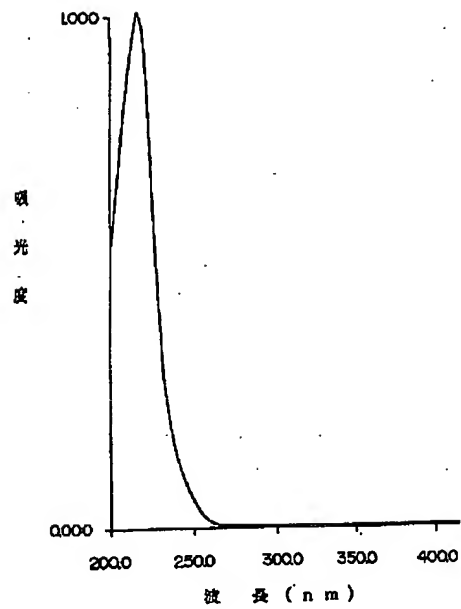
## 【図2】

【0030】図2は、本発明化合物を酸発生剤として含んで成るレジスト材料を用いたポジ型パターン形成方法の工程断面図である。

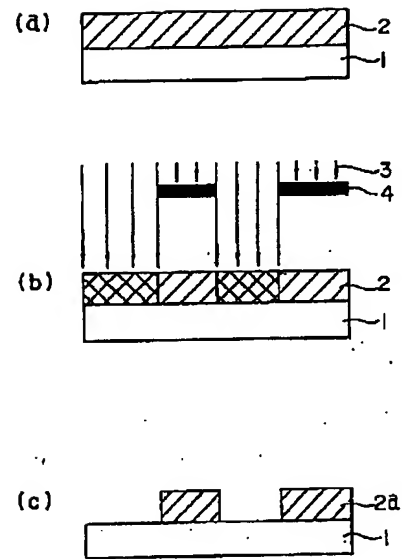
## 【符号の説明】

【0031】1…基板、2…本発明化合物を含有するレジスト材料膜、3…KrFエキシマレーザ光、4…マスク、2a…樹脂パターン。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大野 圭二  
埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業  
株式会社東京研究所内